

掺 Y 对 PbWO_4 闪烁体的热释光影响*

刘 波¹⁾²⁾ 施朝淑¹⁾²⁾³⁾ 魏亚光³⁾ 吴 灿³⁾ 李裕熊³⁾ 胡关钦⁴⁾ 沈定中⁴⁾

¹⁾ 中国科学技术大学结构分析研究实验室, 合肥 230026)

²⁾ 中国科学技术大学物理系, 合肥 230026)

³⁾ 中国科学技术大学国家同步辐射实验室, 合肥 230029)

⁴⁾ 中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 201800)

(2000 年 3 月 16 日收到)

研究了纯 PbWO_4 和 $\text{PbWO}_4:\text{Y}$ 晶体经 γ 射线辐照和可见光光照前后室温以上的热释光. 发现大剂量辐照后掺 Y 可以有效地抑制热释光的强度并使热释光峰移向高温, 说明掺 Y 有利于提高光输出的稳定性. 可见光光照也会影响热释光并可以产生新的热释光峰, 这可能是由于光释电子(或空穴)被浅陷阱重新俘获或是光照后产生了新型色心的结果.

关键词: PbWO_4 , 掺 Y, 热释光

PACC: 7860K, 7855, 2940

1 引 言

新型闪烁体材料 PbWO_4 (简称为 PWO) 由于具有高密度、短辐射长度、发光衰减快、辐照硬度高等优点, 被确定为下世纪初西欧核子中心大型强子对撞机上 CMS 工程的探测材料^[1]. PWO 的晶体结构复杂, 由于晶体中各种缺陷的存在, 影响着发光的稳定性和辐照硬度. 为了改善 PWO 晶体的发光性能, 人们对 PWO 晶体进行了各种掺杂, 例如掺 La^{3+} , Y^{3+} , Gd^{3+} , Lu^{3+} , Nb^{5+} 等. 并发现掺 Y 的 PWO 晶体在透射率、光输出稳定性和辐照硬度方面有很大提高^[2-5], 光输出的稳定性是 PWO 达到实用的一个重要指标, 目前中科院上海硅酸盐研究所生长的 $\text{PbWO}_4:\text{Y}$ 其发光具有很高的稳定性, 光输出的变化 $< 0.005\%/\text{day}$. 热释光方法是研究固体缺陷的一种有效方法, 可以提供有关固体中陷阱、复合中心等信息.

现有对纯 PWO 晶体的热释光研究发现室温以下, 在低于 70 K 的热释光是以蓝光为主^[6,7]. 在 100 K—300 K 之间 100 K, 200 K, 250 K 附近有热释光峰, 并且大多数是发绿光^[7-10], 最近也有报道发现其中有少量的蓝光成分^[11]. 在室温以上^[9,12-14],

50°C 附近有一较强的热释光峰, 另外在 100°C 和 150°C 附近也可能有较弱的峰, 并且发射的多为红光, 也有绿光的报道^[14].

对于 PWO 掺杂的热释光研究较多的是掺 La 的和掺 Gd 的, 发现掺 La 可以减少陷阱中心的浓度, 消除 200 K, 250 K, 和 320 K 附近的热释光峰^[13,15]. 掺 Gd 的可以消除 50°C 附近的热释光峰^[16]. 但目前尚未见到有关 PWO 掺 Y 的热释光报道. PWO 的可见光激发产生的热释光也是首次发现.

我们对纯 PWO 晶体和 PWO 掺 Y 的晶体进行了室温以上的热释光研究, 其中分别研究了室温下 γ 射线辐照和可见光光照前后的热释光现象, 从中了解晶体中的陷阱情况和掺 Y 对晶体缺陷状态的改善, 从热释光方面解释了掺 Y 对 PWO 晶体光输出稳定性等发光性能改善的原因.

2 实 验

实验中所用的纯 PWO 样品是由纯度为 99.99% 的 PbO 与 WO_3 混合后在 1200°C 的大气环境中用 Bridgman 方法生长而成. 单晶经过退火处理后切割抛光成 5 mm × 5 mm × 1 mm 的薄片. 共有 5 片样品: 纯 PWO 晶体(No. 1 和 S212); $\text{PbWO}_4:\text{Y}$ 晶体 Y 的浓度分别为 60 ppm(No. 2), 200 ppm

* 国家自然科学基金(批准号: 59732040 和 19774053)资助的课题.

(S292), 300 ppm(S160). 样品 No. 1 和 No. 2 在室温下用⁶⁰Co γ 射线辐照, 剂量约为 1 Mrad(剂量率为 0.5 Mrad/h). 光照时用卤钨灯(6 V, 30 W)加蓝色滤光片(峰值为 400 nm, 半宽 140 nm)或绿色滤光片(峰值为 520 nm, 半宽 120 nm), 照射 5 min 或 15 min. 热释光测量装置是 HARSHAW 公司的 QS-3500 型热释光仪(termoluminescence reader). 测试中的升温速率为 10 $^{\circ}$ C/s, 线性升温区间为 30 $^{\circ}$ C—300 $^{\circ}$ C.

3 实验结果

1. 对于 No. 1, No. 2 样品经 γ 射线辐照后的热释光曲线如图 1 所示. 从图中可以看到纯 PWO 样品有两个显著的热释光峰, 峰温分别位于 116 $^{\circ}$ C 和 188 $^{\circ}$ C. 这与 Nikl 等人^[12]的报道相近, 但未见到 50 $^{\circ}$ C 附近的峰. 另有一较弱的热释光峰位于 297 $^{\circ}$ C 处. 这一高温峰未见报道过. 掺 Y 样品的热释光强度明显低于纯样品的, 图中可以看到两个峰, 其中第一个峰是有两个带叠加产生的, 经高斯拟合后可知这两个带的峰温分别位于 149 $^{\circ}$ C 和 210 $^{\circ}$ C. 另有一高于 300 $^{\circ}$ C 的峰.

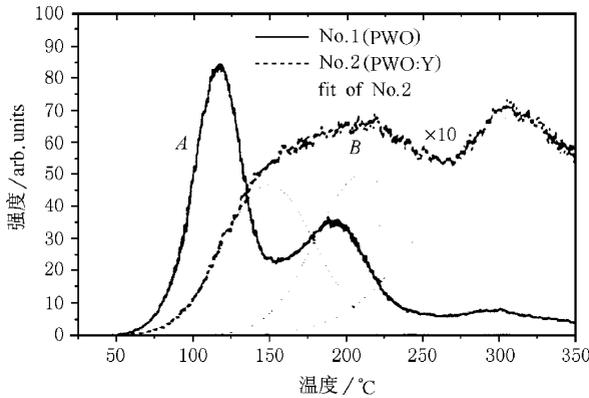


图 1 No. 1 和 No. 2 的热释光 室温下 γ 射线辐照剂量约为 1 Mrad

2. 图 2 和图 3 分别表示纯 PWO(S212)和 PWO(S160)经蓝光照射前后的热释光曲线, 从图中可以看出纯 PWO 在蓝光照射后 200 $^{\circ}$ C 以下的热释光强度增大, 且出现一明显的峰, 位于 60 $^{\circ}$ C 附近, 另有一不太显著的峰位于 150 $^{\circ}$ C 附近. 而对于掺 Y 的样品却只出现 150 $^{\circ}$ C 附近的峰, 所以掺 Y 抑制了 60 $^{\circ}$ C 的峰.

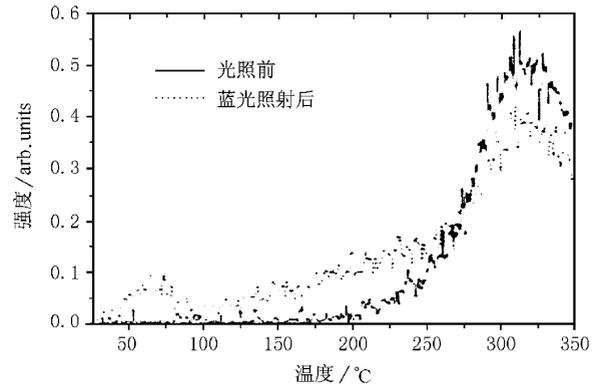


图 2 纯 PWO(S212) 蓝光照射前后的热释光(照射时间 5 min)

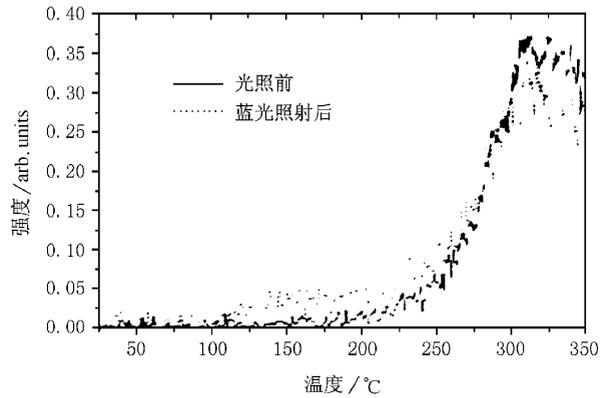


图 3 PWO:Y(S160) 蓝光照射前后的热释光(照射时间 5 min)

3. 图 4 和图 5 分别表示了纯 PWO(S212)和 PWO:Y(S292)经绿光照射前后的热释光曲线. 图中可以看出纯 PWO 被绿光照射后在 150 $^{\circ}$ C 附近产生了一弱峰, 而掺 Y 的样品在 170 $^{\circ}$ C 附近产生了一个显著的峰.

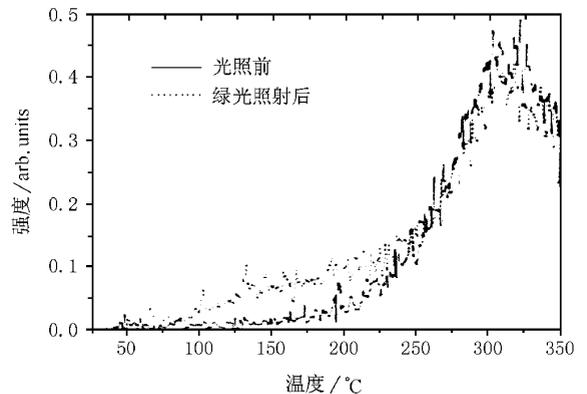


图 4 纯 PWO(S212) 绿光照射前后的热释光(光照时间 15 min)

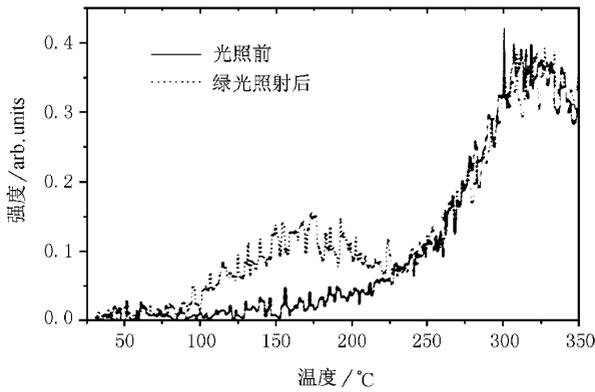


图5 PWO:Y(S292)绿光照射前后的热释光(照射时间15 min)

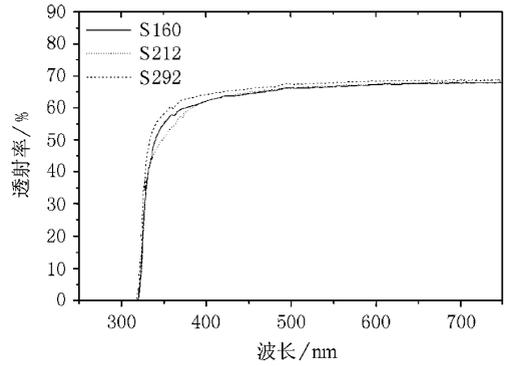


图6 三块样品的透射谱

4 讨 论

我们对图1中各个热释光的参数,包括陷阱深度、频率因子、在室温(300 K)时被陷电子或空穴的释放时间进行了计算,利用 McKeever 提供的公式^[7]:

陷阱深度: $E = (ckT_m^2/\omega) - 2kT_m$ 第一项是主要的, $2kT_m$ 为修正项,

$\omega = T_2 - T_1$; $c = 2.52 + 10 \cdot \chi(\mu_g - 0.42)$; $\mu_g = (T_2 - T_m)/(T_2 - T_1)$, T_m, T_1, T_2 分别代表热释光曲线的峰温与其半高处的温度,

频率因子: $S = \beta E \exp(-E/kT_m) / kT_m^2$, $\beta = dT/dt$ (线性升温速率),

陷阱中被俘载流子获释概率 $P = S \exp(-E/kT)$,

因而释放时间: $\tau = S^{-1} \exp(E/kT)$ ($T = 300$ K).

从图1和表1中可以看出,掺Y使得热释光强度明显减弱,并且峰温向高温方向移动.释放时间大于纯样品的,这有利于提高其光输出的稳定性.这是因为在室温下载流子会从陷阱中逐步释放并参与发光,陷阱中载流子释放得慢则在单位时间内参与发光的被释载流子就少,从而提高光输出的稳定性.从表中看出对于光输出稳定性影响大的是210°C以下的陷阱,而300°C附近的深陷阱电子或空穴的释放时间太长,会起猝灭作用减少光产额,对光输出稳定性的影响少.生长过程中PbO易挥发,为了达到电荷平衡会产生 Pb^{3+} 和 O^- ,掺 Y^{3+} 可以起到电荷补偿的作用从而减少 Pb^{3+} 和 O^- 的浓度.从透射谱图6中可以看到掺Y样品在350—420 nm的吸收比纯

样品的少,而350 nm和420 nm处的吸收分别对应 Pb^{3+} 和 $O^{[12]}$.由于样品暴露过日光,日光中的紫外线可以跨越禁带宽度产生自由电子和空穴使陷阱被填充.实验中为了显示绿光和蓝光的作用,光照前把样品在240°C的温度下退火10 min,主要为了消除240°C以下的热释光,图2—5表明光照前的热释光峰位于300°C附近,而低温部分的热释光强度很弱.利用蓝光和绿光照射样品时在250°C以下增强了热释光强度,并且出现了一些新的热释光峰,较明显的有60°C和170°C.而在250°C以上的热释光则有所减少.对于光照作用的解释有以下三种可能.

表1 纯PWO和PWO:Y的陷阱参数

Sample	$T_m/^\circ\text{C}$	E/eV	S/s^{-1}	τ/h
Pure PWO	116	0.87	1.20×10^{11}	0.91
	188	0.93	7.22×10^9	154
	297	1.01	2.98×10^8	8.2×10^4
PWO:Y	149	0.82	3.10×10^9	5.21
	210	0.94	2.81×10^9	582
	>300	-	-	-

1. 用吸收带对应波长的光照射样品,可以使电子(或空穴)从陷阱中释放出来并进入导带(或价带),一部分可能与发光中心复合产生光释光,另一部分可能被其他较浅的陷阱重新俘获,致使出现较低温度的热释光峰.

2. 晶体中的色心产生光学转型,与碱卤化合物形成的光学转型色心类似,PWO晶体经过光照后也可能产生了色心的聚焦、电离等变化,形成了新的色心种类,它们有着不同的陷阱深度,可以产生新的热释光峰.

3. 光照使电子从价带直接跃迁到电子陷阱中,

PWO 晶体的禁带宽度约为 4.3 eV, 室温以上的陷阱深度约为 0.8—1.1 eV, 所以实验中用蓝光(峰值 3.1 eV)照射时能量匹配上可以实现, 而绿光(峰值 2.4 eV)则不可能发生.

5 结 论

通过对 PWO 和 PWO:Y 的 γ 射线辐照前后的热释光研究, 可以发现掺 Y 对于整个热释光的强度有较强的抑制作用, 并且峰温向高温方向移动, 增强了光输出的稳定性. 可见光照射也可以增强其热释光, 并出现新的峰, 这可能是由于光照后的再俘获或是产生光学转型等原因造成的结果.

- [1] Ren-Yuan Zhu, *IEEE Transcation on Nuclear Science*, **44** (1997) 468.
- [2] S. Baccaro, P. Bohacek, B. Borgia *et al.*, Proc. SCINT97 held in Shanghai, 1997, p. 203.
- [3] E. Auffray, P. Lecoq, M. Korzhik *et al.*, *Nucl. Instr. and Meth.*, **A402** (1998), 75.
- [4] M. Kobayashi, Y. Usuki, M. Ishii *et al.*, *Nucl. Instr. and Meth.*, **A434** (1999) 412.

- [5] A. Annenkov, E. Auffray, A. Borisevich *et al.*, *Nucl. Instr. and Meth.*, **A426** (1999) 486.
- [6] M. Springis, V. Tale, I. Tale *et al.*, *J. Lumin.*, **72-74** (1997), 784.
- [7] M. Martini, F. Meinardi, G. Spinolo *et al.*, *Phys. Rev.*, **B60** (1999) 4653.
- [8] M. Martini, G. Spinolo, A. Vedda *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, **260** (1996) 418.
- [9] M. Martini, E. Rosetta, G. Spinolo *et al.*, *J. Lumin.*, **72-74** (1997) 689.
- [10] A. Annenkov, E. Auffray, A. E. Borisevich *et al.*, *Nucl. Instr. and Meth.*, **A403** (1998) 302.
- [11] Y. G. Wei *et al.*, *Acta Optica Sinica*, **20** (1999), 127 [in Chinese] 魏亚光、施朝淑、叶小玲等, *光学学报*, **20** (1999), 127.]
- [12] M. Nikl, K. Nitsch, S. Baccaro *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **82** (1997) 5758.
- [13] S. Baccaro, P. Bohacek, B. Borgia *et al.*, *Phys. Stat. Sol.*, **160** (1997) R5.
- [14] S. C. Sabharwal, Sangeeta, D. G. Desia *et al.*, *J. Crystal Growth*, **169** (1996) 304.
- [15] M. Nikl, P. Bohacek, K. Nitsch *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **71** (1997) 3755.
- [16] S. Baccaro, P. Bohacek, B. Borgia *et al.*, *Phys. Stat. Sol.*, **A164** (1997) R9.
- [17] S. W. S. McKeever, *Solid Thermoluminescence* (Atomic Energy Press, 1993) S. W. S. McKeever, *固体热释光* (原子能出版社, 1993) p. 5, 96, 99.]

INFLUENCE OF Y^{3+} -DOPING ON THERMOLUMINESCENCE OF $PbWO_4$ *

LIU BO^{1,2)} SHI CHAO-SHU^{1,2,3)} WEI YA-GUANG³⁾ WU CAN³⁾ LI YU-XIONG³⁾ HU GUAN-QIN⁴⁾ SHEN DING-ZHONG⁴⁾

¹⁾ *Structure Research Laboratory, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China*

²⁾ *Department of Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China*

³⁾ *NSRL, University of Science and Technology of China, Hefei 230029, China*

⁴⁾ *Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China*

(Received 16 March 2000)

ABSTRACT

In this article, we studied the thermoluminescence of pure $PbWO_4$ and $PbWO_4:Y$ above room temperature (30°C—300°C). We found that Y^{3+} -doping reduces the intensity of thermoluminescence of $PbWO_4$ and moves the peaks of thermoluminescence to higher temperature after γ -ray irradiation about 1 Mrad dose, which can improve the stability of $PbWO_4$ luminescence. We also calculated the parameters of the traps, namely the depth of traps, frequency factor and the time of release from the traps at 300 K. Visible light can also influence thermoluminescence. The intensity of thermoluminescence below 240°C increased after blue and green illumination for all samples. Furthermore, visible light can induce new thermoluminescence peaks in some samples, which is caused either by that the carriers released by visible light are subsequently retrapped by some shallower traps or the visible light illumination may possibly create new types of traps.

Keywords : $PbWO_4$, Y^{3+} -doping, thermoluminescence

PACC : 7860K, 7855, 2940

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 59732040, 19774053).